

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-79418

(P2001-79418A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	種別記号	F I	→→→-1 <sup>1</sup> (参考)
B 0 1 J 31/06		B 0 1 J 31/06	M 4 D 0 1 7
B 0 1 D 15/00		B 0 1 D 15/00	K 4 G 0 6 9
15/08		15/08	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	B 4 J 1 0 0
2/02		2/02	

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L. (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-264454

(22) 出願日 平成11年9月17日 (1999.9.17)

(71) 出願人 000003986

日產化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72) 発明者 竹内 俊文

広島市安佐南区大塚西6-10-1-202

(72) 発明者 松井 淳

広島市安佐南区大塚西6-9-1-501

最終頁に続く

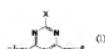
(54) 【発明の名称】 トリアジン化合物の分解触媒ポリマー及び該ポリマーの製造法並びに使用法

(57) 【要約】

【課題】 トリアジン化合物の分解触媒ポリマー及び該ポリマーの製造法並びに使用法を提供。

【解決手段】 プロトン遊離基を有するプレポリマーの共存下、一般式(1)

【化1】

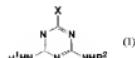


(式中、Xはハロゲン原子、C<sub>1-5</sub>アルキルチオ基、モノC<sub>1-5</sub>アルキルアミノ基又はアミノ基を意味し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立にC<sub>1-5</sub>アルキル基を意味する。) で表されるトリアジン化合物を鉄型として、鉄型重合法により合成することを特徴とするトリアジン化合物の分解触媒ポリマー及び該分解触媒の製造法並びに使用法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン遊離基を有するプレポリマーの共存下、一般式(1)

【化1】



(式中、Xはハロゲン原子、C<sub>1-5</sub>アルキルチオ基、モノC<sub>1-5</sub>アルキルアミノ基又はアミノ基を意味し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立にC<sub>1-5</sub>アルキル基を意味する。)で表されるトリアジン化合物を鉄型として、鉄型重合法により合成することを特徴とするトリアジン化合物の分解触媒ポリマー

【請求項2】 Xがハロゲン原子であるトリアジン化合物を鉄型とする請求項1記載の分解触媒ポリマー

【請求項3】 プロトン遊離基がSO<sub>3</sub>Hであるプレポリマーを用いる請求項1記載の分解触媒ポリマー

【請求項4】 プロトン遊離基を有するプレポリマーが、メタクリル酸アルホC<sub>1-5</sub>アルキルエチルである請求項1又は請求項2記載の分解触媒ポリマー

【請求項5】 トリアジン化合物がアトラジン、プロバジン、シマジン、アメトリン又はイルガロールである請求項1又は請求項2記載の分解触媒ポリマー

【請求項6】 鉄型重合法が塊状重合法である請求項1又は請求項2記載の分解触媒ポリマーの製造法

【請求項7】 鉄型重合法が懸濁重合法である請求項1又は請求項2記載の分解触媒ポリマーの製造法

【請求項8】 トリアジン化合物がアトラジン、プロバジン、シマジン、アメトリン又はイルガロールである請求項6又は請求項7記載の分解触媒ポリマーの製造法

【請求項9】 トリアジン化合物がアトラジン、プロバジン、シマジン、アメトリン又はイルガロールである請求項1又は請求項2記載の分解触媒ポリマーを用いたトリアジン化合物の分解法

【請求項10】 請求項1又は請求項2記載の分解触媒ポリマーを溶液に懸濁して用いることを特徴とするトリアジン化合物の分解法

【請求項11】 請求項1又は請求項2記載の分解触媒ポリマーをカラムに充填して用いることを特徴とするトリアジン化合物の分解法

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、環境中に放出され、河川、湖水並びに地下水等の汚染が懸念されるトリアジン系農薬及びトリアジン系殺生剤等のトリアジン化合物を簡便且つ迅速に分解するために、該化合物又は該化合物に類似の化合物を鉄型(テンプレート)とし、プロトン遊離基を有するプレポリマー共存下、鉄型重合(モレキュラーラインプリント)法により合成することを特徴とするトリアジン化合物の分解触媒ポリマー及び該分解触媒の製造法並びに使用法に関するものである。

用する、該化合物の分解触媒ポリマー及びその製造法並びにその使用法に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、環境中のトリアジン系農薬の分析前処理(選択的抽出及び濃縮)法として、特開平10-239293号公報に、鉄型ポリマーを用いた当該農薬の固相抽出法が報告されている。また、分析化学、第67巻、4404頁(1995年)には、固相抽出法の基礎的な原理が示されている。しかしながら、鉄型ポリマーを用い、選択的にトリアジン系農薬及びトリアジン系殺生剤等のトリアジン化合物を捕捉、保持し、且つ鉄型ポリマーの分解触媒能により該化合物を分解せしめる分解触媒ポリマーに関する報告例はない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述特許公報に記載の固相抽出法は、トリアジン系農薬及びトリアジン系殺生剤の分析前処理法として優れている。しかし、上述特許公報には、鉄型ポリマーに反応性や機能性を付与する試みは記載されておらず、又その可能性についても言及されていない。

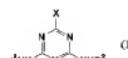
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意努力検討した結果、トリアジン系農薬若しくはトリアジン系殺生剤等のトリアジン化合物又は該化合物に類似の化合物を鉄型(テンプレート)とし、プロトン遊離基を有するプレポリマー共存下、鉄型重合(モレキュラーラインプリント)法により合成した鉄型重合法ポリマーが、該化合物を選択的に捕捉、保持し、且つ当該ポリマー上で該化合物の分解を促進する分解触媒ポリマーとなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 即ち、本発明は、プロトン遊離基を有するプレポリマーの共存下、一般式(1)

【0006】

【化2】



【0007】 (式中、Xはハロゲン原子、C<sub>1-5</sub>アルキルチオ基、モノC<sub>1-5</sub>アルキルアミノ基又はアミノ基を意味し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立にC<sub>1-5</sub>アルキル基を意味する。)で表されるトリアジン化合物を鉄型として、鉄型重合法により合成することを特徴とするトリアジン化合物の分解触媒ポリマー及び該分解触媒の製造法並びに使用法に関するものである。

【0008】 一般式(1)において示される各置換基を具体的に説明する。

【0009】 尚、本明細書中「n」はノルマルを、「i」はイソを、「s」はセカンダリーを、「t」はターシャリーや、「neo」はネオを意味する。

【0010】 C<sub>1-5</sub>アルキルチオ基としては、メチルチ

オ、エチルチオ、n-アロビルチオ、i-アロビルチオ、シクロアロビルチオ、n-ブチルチオ、i-ブチルチオ、s-ブチルチオ、t-ブチルチオ、n-ベンチルチオ、2-ベンチルチオ、3-ベンチルチオ、i-ベンチルチオ、neo-ベンチルチオ、t-ベンチルチオ、1-メチルシクロアロビルチオ、2-メチルシクロアロビルチオ、シクロアロビルチオ及びシクロベンチルチオ等が挙げられる。

【0011】モノC<sub>1-6</sub>アルキルアミノ基としては、メチルアミノ、エチルアミノ、n-アロビルアミノ、i-アロビルアミノ、シクロアロビルアミノ、n-ブチルアミノ、i-ブチルアミノ、s-ブチルアミノ、t-ブチルアミノ、n-ベンチルアミノ、2-ベンチルアミノ、3-ベンチルアミノ、i-ベンチルアミノ、neo-ベンチルアミノ、t-ベンチルアミノ、1-メチルシクロアロビルアミノ、2-メチルシクロアロビルアミノ、シクロアロビルアミノ及びシクロベンチルアミノ等が挙げられる。

【0012】C<sub>1-6</sub>アルキル基としては、メチル、エチル、n-アロビル、i-アロビル、シクロアロビル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ベンチル、2-ベンチル、3-ベンチル、i-ベンチル、neo-ベンチル、t-ベンチル、1-メチルシクロアロビル、2-メチルシクロアロビル、シクロアロビル及びシクロベンチル等が挙げられる。

【0013】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられる。

【0014】次に本明細書中に用いられている語句について説明する。

【0015】プロトン遮離基とは、プロトンを遮離する酸性基を意味し、CO<sub>2</sub>H、PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H及びS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H等が挙げられる。又、酸性基の酸性度が高くなる程、反応性も高くなるため、SO<sub>3</sub>H等の酸性度の高い基が好ましい。

【0016】錆型重合法（モレキュラーインプレンティング法）とは、ある化合物を認識するポリマーを得る目的で、アレボリマー（ポリマーの原料）、希釈剤（溶剤）、架橋剤等の混合液中に認識対象化合物を錆型として添加したものを重合反応溶液とし、これを加熱或いは紫外光照射する事により重合させてポリマー（錆型ポリマー）を得る手法を意味する。

【0017】塊状重合法とは、錆型重合を反応容器中（例えはガラス製試験管）において行い、塊状の錆型ポリマーを得る手法を意味する。

【0018】懸滴重合法とは、錆型重合における重合反応溶液を水或いは重合反応溶液と混じり合わない適当な溶媒中に分散させ、攪拌することにより重合反応溶液を液滴状に保ちながら加熱或いは紫外線照射する事により、球状の錆型ポリマーを得る手法を意味する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明におけるトリアジン系農薬又はトリアジン系殺生物剤等のトリアジン化合物として

は、ショート・レビュー・オブ・ハービサイド[Short Review of Herbicide、保土谷化学（株）編集]或いはシブヤ・インデックス[クミアイ化学（株）編集]に収録された化合物等を挙げることができる。

【0020】トリアジン系農薬としては、シマジン（simazine）、アトラジン（atrazine）、ノラジン（norazine）、プロバジン（propazine）、トリエタジン（triethazine）、イバジン（ipazine）、クロラジン（chlorazine）、セブチラジン（sebutylazine）、テルブチラジン（terbutylazine）、シアナジン（cyanazine）、プロシアジン（procyzazine）、メソアラジン（mesoprazine）、シメトン（simetone）、イバトン（ipatone）、メトメトン（methometone）、アトラトン（atratone）、セクブメトン（secbumeton）、プロメトン（prometone）、シメトリン（simetryne）、アメトリン（ametryn）、プロメトリン（prometryne）、シアカトリン（cyanatryne）、タルブトリン（terbutryne）、メトプロトリン（methoprotrynene）、MPMT、ジメタメトリン（dimethametryne）、デスマトリン（desmetryne）、ジプロペトリン（dipropetryne）、テルブメトン（terbumeton）、アジプロトリン（aziprotryne）、エグリナジン（eglinazine）及びプログリナジン（proglinazine）等が挙げられる。

【0021】トリアジン系殺生物剤としては、イルガロール（irgarol）等が挙げられる。

【0022】以下、本発明の分解触媒ポリマーの製造法を説明する。

【0023】本発明の、トリアジン化合物を錆型とする、トリアジン系農薬又はトリアジン系殺生物剤等のトリアジン化合物の分解触媒ポリマーの合成法は、トリアジン化合物を錆型として用いる事、及び分解触媒能を有する（プロトン遮離基を有する）アレボリマーを、基軸アレボリマーに対し一定の比率で加える事以外は、通常のポリマー合成用の原料、資材及び重合条件を採用することができる。

【0024】塊状重合法により製造する場合は、錆型分子、基軸アレボリマー、分解触媒能を有する（プロトン遮離基を有する）アレボリマー、架橋剤及びジカル開始剤等を適当な溶剤に溶解した後、紫外線等で、重合させることにより達成される。

【0025】基軸アレボリマーとしては、トリアジン化合物と親和性のある官能基を有するアレボリマーを挙げることができる。基軸アレボリマーの具体例としては、メタクリル酸、ジメタクリル酸エチレンジイソコール、2-

ー（トリフルオロメチル）アクリル酸等を挙げることができる。基軸プレポリマーは、単独又は二種以上を混合して用いることができ、その混合比率は任意に設定できる。基軸プレポリマーの使用量は、錆型分子に対して0～100当量、好ましくは、0～20当量の範囲である。

【0026】分解触媒能を有する（プロトン遊離基を有する）プレポリマーは、 $\text{SO}_3\text{H}$ の様な酸性度の高い基を有するプレポリマーであれば特に限定はないが、具体例として、メタクリル酸スルホ $\text{C}_{2-6}$ アルキルエチル等を挙げることができ、メタクリル酸2-スルホエチルエチル（SEMA）等が好ましい。分解触媒能を有する（プロトン遊離基を有する）プレポリマーの使用量は、錆型分子に対して1～100当量、好ましくは、1～20当量の範囲である。

【0027】架橋剤は、架橋してポリマーを生成するものであれば特に限定はないが、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリル酸ペンタエリスリトリル、ジアクリル酸チレングリコール、ジアクリル酸1,4-ブタンジオール、ジアクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸チレングリコール、ジメタクリル酸1,4-ブタンジオール及びジメタクリル酸1,1,6-ヘキサンジオール等が挙げられ、好ましくは、ジメタクリル酸チレングリコールが挙げられる。架橋剤の使用量は、錆型分子に対して5～500当量、好ましくは、10～100当量の範囲である。

【0028】ラジカル開始剤は、ラジカルを生成しうるものであれば特に限定はないが、過酸化ベンゾイル及び $\text{t-BuOOH}$ 等の過酸化物並びにアゾビスメチルパロニトリル及びアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられ、好ましくは、アゾ化合物が挙げられ、更に好ましくは、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。ラジカル開始剤の使用量は、触媒量以上であれば特に限定はないが、錆型分子に対して0.1～1.0当量、好ましくは、0.3～0.5当量以上用いれば充分である。

【0029】溶剤は、上記のポリマー原料を溶解するものであれば特に限定はないが、1,2-ジクロルエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハログン系溶媒が好ましく、特にクロロホルムが好ましい。

【0030】反応温度は、-20～70°Cの範囲であり、好ましくは0～50°Cの範囲が挙げられる。

【0031】反応時間は、反応温度によって変化するが、たとえば反応温度が5°Cの場合、5～20時間、好ましくは、10～15時間以上反応させれば充分である。

【0032】懸濁重合法により製造する場合は、錆型分子、基軸プレポリマー、分解触媒能を有する（プロトン遊離基を有する）プレポリマー、架橋剤、分散を安定化

させる安定剤及びラジカル開始剤等を適当な溶剤に溶解した後、溶液を水に懸濁させ加热攪拌を行い、重合させることにより達成される。

【0033】基軸プレポリマー、分解触媒能を有する（プロトン遊離基を有する）プレポリマー、架橋剤、ラジカル開始剤及び溶剤に関しては、塊状重合法と同様の条件を採用することができる。

【0034】分散を安定化させる安定剤は、プレポリマーを含む溶液が、水中で分散した小滴の形態とることを安定化させるものであれば、特に限定はないが、ゼラチン、トラガカントゴム、デンブン、メチセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール及びポリアクリル酸塩等が挙げられ、好ましくは、ポリビニルアルコールが挙げられる。安定剤の使用量は、溶液の分散化を安定化させる範囲であれば、特に限定はない。

【0035】攪拌速度は、溶液の分散を安定化させる範囲であれば特に限定はないが、100～500 rpmの範囲、好ましくは、200～400 rpmの範囲である。

【0036】反応温度は、30～80°Cの範囲であり、好ましくは、40～60°Cの範囲が挙げられる。

【0037】反応時間は、反応温度によって変化するが、たとえば反応温度が50°Cの場合、3～15時間、好ましくは、4～10時間以上反応させれば充分である。

【0038】製造した、トリアジン化合物を錆型とする、トリアジン系農薬又はトリアジン系殺生物剤等のトリアジン化合物の分解触媒ポリマーは、塊状重合法により製造したポリマーの場合は、すり潰し、ふるいにかけることにより、又、懸濁重合法により製造したポリマーの場合は、ふるいにかけることにより、所望の粒径を有するポリマー粒子にことができる。

【0039】得られた粒子状のポリマーを、メタノール、酢酸又はメタノール-酢酸混合溶液で洗浄することにより、錆型分子をポリマー内から除去することができる。

【0040】本発明のトリアジン化合物を錆型とするトリアジン系農薬及びトリアジン系殺生物剤等のトリアジン化合物の分解触媒ポリマーは溶液に懸濁して、或いはカラム等に充填して用いることができる。

【0041】本発明のトリアジン系農薬及びトリアジン系殺生物剤の分解触媒ポリマーは、極性溶媒中で使用することができる。当該分解触媒ポリマーは、極性溶媒中、選択的にトリアジン系農薬及び工業用殺生物剤を捕捉、保持し、ポリマー内に保有する酸性プロトンの触媒能により、当該農薬及び工業用殺生物剤に対する溶媒分子の求核置換反応が促進され、分解反応が進行する。

【0042】

【実施例】以下、実施例及び参考例を挙げて本発明を更

に詳しく述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】実施例1【塊状重合法によるアトラジンを錆型とする分解触媒ポリマー（ポリマー（1））の合成】

クロロホルム25mL中に、アトラジン360mg、メタクリル酸287mg、メタクリル酸2-スルホエチルエステル648mg、ジメタクリル酸エチレンジヨウコール9、35g及びアビスイソブチロニトリル120mgを溶解させ、窒素ガスをバーリングした。その後、ガラス製ネジ付き試験管に移し、5°Cで12時間紫外線を照射して重合させることにより、アトラジンを錆型とする分解触媒ポリマー（ポリマー（1））を塊状のポリマーとして得た。

【0044】参考例1【塊状重合法による錆型分子を用いないブランクポリマー（ポリマー（2））の合成】

錆型分子であるアトラジンを用いない以外は、実施例1と同様の操作を行い、錆型分子を用いないブランクポリマー（ポリマー（2））を塊状のポリマーとして得た。

【0045】参考例2【塊状重合法によるプロトン遊離基を有するブレボリマーを用いない錆型ポリマー（ポリマー（3））の合成】

メタクリル酸2-スルホエチルエステルの代わりに、メタクリル酸576mgを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、プロトン遊離基を有するブレボリマーを用いない錆型ポリマー（ポリマー（3））を塊状のポリマーとして得た。

試験物質	アトラジンに対する保持係数（ $k'$ ）
ポリマー（1）	11.4
ポリマー（2）	9.4
ポリマー（3）	0.0
ポリマー（4）	0.0

【0051】プロトン遊離基を有するブレボリマーであるメタクリル酸2-スルホエチルエステルを添加したアトラジンのインプリントポリマー（ポリマー（1））は、錆型分子を用いないブランクポリマー（ポリマー（2））に比較し、保持能の向上がみられた。また、プロトン遊離基を有するブレボリマーを添加しなかったアトラジンのインプリントポリマー（ポリマー（3））及びそのブランクポリマー（ポリマー（4））は、本溶離液（極性溶離液）の使用においては全く保持能を示さないのに対して、ポリマー（1）及びポリマー（2）の保持係数は各々11.4、9.4であり、プロトン遊離基を有するブレボリマーとしてメタクリル酸2-スルホエチルエステルを添加することにより、保持能の著しい向上がみられた。

【0052】実施例3【ポリマー（1）及び（3）の加

【0046】参考例3【塊状重合法による錆型分子及びプロトン遊離基を有するブレボリマーを用いないブランクポリマー（ポリマー（4））の合成】

錆型分子であるアトラジンを用いず、又、メタクリル酸2-スルホエチルエステルの代わりに、メタクリル酸576mgを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、錆型分子及びプロトン遊離基を有するブレボリマーを用いないブランクポリマー（ポリマー（4））を塊状のポリマーとして得た。

【0047】実施例2【ポリマー（1）～（4）の評価】  
ポリマー（1）～（4）をそれぞれすり潰してふるいにかけ、粒径を3.2～6.3μmに揃えた後、ステンレス製カラム（長さ50mm、内径4.6mm）に充填し、メタノール-酢酸の混合溶液で洗浄した。溶離液として20mMバラトルエンスルホン酸-メタノール溶液を用い、流速毎分1.5mL、サンプル検出波長274nm、サンプル濃度1mM、サンプル体积20μLという条件下で保持時間を計測し、アセトンをボイドマークとして保持係数 $k'$ を求めた。

【0048】尚、保持容量 $k'$ は、注入したサンプルの保持時間 $t_h$ 及びアセトンの保持時間 $t_0$ から次式により算出した。

$$[0049] k' = (t_h - t_0) / t_0$$

結果を表1に示す。

【0050】  
【表1】

【0051】  
【0052】  
【0053】  
【0054】  
【0055】  
【0056】  
【0057】  
【0058】  
【0059】  
【0060】  
【0061】  
【0062】  
【0063】  
【0064】  
【0065】  
【0066】  
【0067】  
【0068】  
【0069】  
【0070】  
【0071】  
【0072】  
【0073】  
【0074】  
【0075】  
【0076】  
【0077】  
【0078】  
【0079】  
【0080】  
【0081】  
【0082】  
【0083】  
【0084】  
【0085】  
【0086】  
【0087】  
【0088】  
【0089】  
【0090】  
【0091】  
【0092】  
【0093】  
【0094】  
【0095】  
【0096】  
【0097】  
【0098】  
【0099】  
【0100】  
【0101】  
【0102】  
【0103】  
【0104】  
【0105】  
【0106】  
【0107】  
【0108】  
【0109】  
【0110】  
【0111】  
【0112】  
【0113】  
【0114】  
【0115】  
【0116】  
【0117】  
【0118】  
【0119】  
【0120】  
【0121】  
【0122】  
【0123】  
【0124】  
【0125】  
【0126】  
【0127】  
【0128】  
【0129】  
【0130】  
【0131】  
【0132】  
【0133】  
【0134】  
【0135】  
【0136】  
【0137】  
【0138】  
【0139】  
【0140】  
【0141】  
【0142】  
【0143】  
【0144】  
【0145】  
【0146】  
【0147】  
【0148】  
【0149】  
【0150】  
【0151】  
【0152】  
【0153】  
【0154】  
【0155】  
【0156】  
【0157】  
【0158】  
【0159】  
【0160】  
【0161】  
【0162】  
【0163】  
【0164】  
【0165】  
【0166】  
【0167】  
【0168】  
【0169】  
【0170】  
【0171】  
【0172】  
【0173】  
【0174】  
【0175】  
【0176】  
【0177】  
【0178】  
【0179】  
【0180】  
【0181】  
【0182】  
【0183】  
【0184】  
【0185】  
【0186】  
【0187】  
【0188】  
【0189】  
【0190】  
【0191】  
【0192】  
【0193】  
【0194】  
【0195】  
【0196】  
【0197】  
【0198】  
【0199】  
【0200】  
【0201】  
【0202】  
【0203】  
【0204】  
【0205】  
【0206】  
【0207】  
【0208】  
【0209】  
【0210】  
【0211】  
【0212】  
【0213】  
【0214】  
【0215】  
【0216】  
【0217】  
【0218】  
【0219】  
【0220】  
【0221】  
【0222】  
【0223】  
【0224】  
【0225】  
【0226】  
【0227】  
【0228】  
【0229】  
【0230】  
【0231】  
【0232】  
【0233】  
【0234】  
【0235】  
【0236】  
【0237】  
【0238】  
【0239】  
【0240】  
【0241】  
【0242】  
【0243】  
【0244】  
【0245】  
【0246】  
【0247】  
【0248】  
【0249】  
【0250】  
【0251】  
【0252】  
【0253】  
【0254】  
【0255】  
【0256】  
【0257】  
【0258】  
【0259】  
【0260】  
【0261】  
【0262】  
【0263】  
【0264】  
【0265】  
【0266】  
【0267】  
【0268】  
【0269】  
【0270】  
【0271】  
【0272】  
【0273】  
【0274】  
【0275】  
【0276】  
【0277】  
【0278】  
【0279】  
【0280】  
【0281】  
【0282】  
【0283】  
【0284】  
【0285】  
【0286】  
【0287】  
【0288】  
【0289】  
【0290】  
【0291】  
【0292】  
【0293】  
【0294】  
【0295】  
【0296】  
【0297】  
【0298】  
【0299】  
【0300】  
【0301】  
【0302】  
【0303】  
【0304】  
【0305】  
【0306】  
【0307】  
【0308】  
【0309】  
【0310】  
【0311】  
【0312】  
【0313】  
【0314】  
【0315】  
【0316】  
【0317】  
【0318】  
【0319】  
【0320】  
【0321】  
【0322】  
【0323】  
【0324】  
【0325】  
【0326】  
【0327】  
【0328】  
【0329】  
【0330】  
【0331】  
【0332】  
【0333】  
【0334】  
【0335】  
【0336】  
【0337】  
【0338】  
【0339】  
【0340】  
【0341】  
【0342】  
【0343】  
【0344】  
【0345】  
【0346】  
【0347】  
【0348】  
【0349】  
【0350】  
【0351】  
【0352】  
【0353】  
【0354】  
【0355】  
【0356】  
【0357】  
【0358】  
【0359】  
【0360】  
【0361】  
【0362】  
【0363】  
【0364】  
【0365】  
【0366】  
【0367】  
【0368】  
【0369】  
【0370】  
【0371】  
【0372】  
【0373】  
【0374】  
【0375】  
【0376】  
【0377】  
【0378】  
【0379】  
【0380】  
【0381】  
【0382】  
【0383】  
【0384】  
【0385】  
【0386】  
【0387】  
【0388】  
【0389】  
【0390】  
【0391】  
【0392】  
【0393】  
【0394】  
【0395】  
【0396】  
【0397】  
【0398】  
【0399】  
【0400】  
【0401】  
【0402】  
【0403】  
【0404】  
【0405】  
【0406】  
【0407】  
【0408】  
【0409】  
【0410】  
【0411】  
【0412】  
【0413】  
【0414】  
【0415】  
【0416】  
【0417】  
【0418】  
【0419】  
【0420】  
【0421】  
【0422】  
【0423】  
【0424】  
【0425】  
【0426】  
【0427】  
【0428】  
【0429】  
【0430】  
【0431】  
【0432】  
【0433】  
【0434】  
【0435】  
【0436】  
【0437】  
【0438】  
【0439】  
【0440】  
【0441】  
【0442】  
【0443】  
【0444】  
【0445】  
【0446】  
【0447】  
【0448】  
【0449】  
【0450】  
【0451】  
【0452】  
【0453】  
【0454】  
【0455】  
【0456】  
【0457】  
【0458】  
【0459】  
【0460】  
【0461】  
【0462】  
【0463】  
【0464】  
【0465】  
【0466】  
【0467】  
【0468】  
【0469】  
【0470】  
【0471】  
【0472】  
【0473】  
【0474】  
【0475】  
【0476】  
【0477】  
【0478】  
【0479】  
【0480】  
【0481】  
【0482】  
【0483】  
【0484】  
【0485】  
【0486】  
【0487】  
【0488】  
【0489】  
【0490】  
【0491】  
【0492】  
【0493】  
【0494】  
【0495】  
【0496】  
【0497】  
【0498】  
【0499】  
【0500】  
【0501】  
【0502】  
【0503】  
【0504】  
【0505】  
【0506】  
【0507】  
【0508】  
【0509】  
【0510】  
【0511】  
【0512】  
【0513】  
【0514】  
【0515】  
【0516】  
【0517】  
【0518】  
【0519】  
【0520】  
【0521】  
【0522】  
【0523】  
【0524】  
【0525】  
【0526】  
【0527】  
【0528】  
【0529】  
【0530】  
【0531】  
【0532】  
【0533】  
【0534】  
【0535】  
【0536】  
【0537】  
【0538】  
【0539】  
【0540】  
【0541】  
【0542】  
【0543】  
【0544】  
【0545】  
【0546】  
【0547】  
【0548】  
【0549】  
【0550】  
【0551】  
【0552】  
【0553】  
【0554】  
【0555】  
【0556】  
【0557】  
【0558】  
【0559】  
【0560】  
【0561】  
【0562】  
【0563】  
【0564】  
【0565】  
【0566】  
【0567】  
【0568】  
【0569】  
【0570】  
【0571】  
【0572】  
【0573】  
【0574】  
【0575】  
【0576】  
【0577】  
【0578】  
【0579】  
【0580】  
【0581】  
【0582】  
【0583】  
【0584】  
【0585】  
【0586】  
【0587】  
【0588】  
【0589】  
【0590】  
【0591】  
【0592】  
【0593】  
【0594】  
【0595】  
【0596】  
【0597】  
【0598】  
【0599】  
【0600】  
【0601】  
【0602】  
【0603】  
【0604】  
【0605】  
【0606】  
【0607】  
【0608】  
【0609】  
【0610】  
【0611】  
【0612】  
【0613】  
【0614】  
【0615】  
【0616】  
【0617】  
【0618】  
【0619】  
【0620】  
【0621】  
【0622】  
【0623】  
【0624】  
【0625】  
【0626】  
【0627】  
【0628】  
【0629】  
【0630】  
【0631】  
【0632】  
【0633】  
【0634】  
【0635】  
【0636】  
【0637】  
【0638】  
【0639】  
【0640】  
【0641】  
【0642】  
【0643】  
【0644】  
【0645】  
【0646】  
【0647】  
【0648】  
【0649】  
【0650】  
【0651】  
【0652】  
【0653】  
【0654】  
【0655】  
【0656】  
【0657】  
【0658】  
【0659】  
【0660】  
【0661】  
【0662】  
【0663】  
【0664】  
【0665】  
【0666】  
【0667】  
【0668】  
【0669】  
【0670】  
【0671】  
【0672】  
【0673】  
【0674】  
【0675】  
【0676】  
【0677】  
【0678】  
【0679】  
【0680】  
【0681】  
【0682】  
【0683】  
【0684】  
【0685】  
【0686】  
【0687】  
【0688】  
【0689】  
【0690】  
【0691】  
【0692】  
【0693】  
【0694】  
【0695】  
【0696】  
【0697】  
【0698】  
【0699】  
【0700】  
【0701】  
【0702】  
【0703】  
【0704】  
【0705】  
【0706】  
【0707】  
【0708】  
【0709】  
【0710】  
【0711】  
【0712】  
【0713】  
【0714】  
【0715】  
【0716】  
【0717】  
【0718】  
【0719】  
【0720】  
【0721】  
【0722】  
【0723】  
【0724】  
【0725】  
【0726】  
【0727】  
【0728】  
【0729】  
【0730】  
【0731】  
【0732】  
【0733】  
【0734】  
【0735】  
【0736】  
【0737】  
【0738】  
【0739】  
【0740】  
【0741】  
【0742】  
【0743】  
【0744】  
【0745】  
【0746】  
【0747】  
【0748】  
【0749】  
【0750】  
【0751】  
【0752】  
【0753】  
【0754】  
【0755】  
【0756】  
【0757】  
【0758】  
【0759】  
【0760】  
【0761】  
【0762】  
【0763】  
【0764】  
【0765】  
【0766】  
【0767】  
【0768】  
【0769】  
【0770】  
【0771】  
【0772】  
【0773】  
【0774】  
【0775】  
【0776】  
【0777】  
【0778】  
【0779】  
【0780】  
【0781】  
【0782】  
【0783】  
【0784】  
【0785】  
【0786】  
【0787】  
【0788】  
【0789】  
【0790】  
【0791】  
【0792】  
【0793】  
【0794】  
【0795】  
【0796】  
【0797】  
【0798】  
【0799】  
【0800】  
【0801】  
【0802】  
【0803】  
【0804】  
【0805】  
【0806】  
【0807】  
【0808】  
【0809】  
【0810】  
【0811】  
【0812】  
【0813】  
【0814】  
【0815】  
【0816】  
【0817】  
【0818】  
【0819】  
【0820】  
【0821】  
【0822】  
【0823】  
【0824】  
【0825】  
【0826】  
【0827】  
【0828】  
【0829】  
【0830】  
【0831】  
【0832】  
【0833】  
【0834】  
【0835】  
【0836】  
【0837】  
【0838】  
【0839】  
【0840】  
【0841】  
【0842】  
【0843】  
【0844】  
【0845】  
【0846】  
【0847】  
【0848】  
【0849】  
【0850】  
【0851】  
【0852】  
【0853】  
【0854】  
【0855】  
【0856】  
【0857】  
【0858】  
【0859】  
【0860】  
【0861】  
【0862】  
【0863】  
【0864】  
【0865】  
【0866】  
【0867】  
【0868】  
【0869】  
【0870】  
【0871】  
【0872】  
【0873】  
【0874】  
【0875】  
【0876】  
【0877】  
【0878】  
【0879】  
【0880】  
【0881】  
【0882】  
【0883】  
【0884】  
【0885】  
【0886】  
【0887】  
【0888】  
【0889】  
【0890】  
【0891】  
【0892】  
【0893】  
【0894】  
【0895】  
【0896】  
【0897】  
【0898】  
【0899】  
【0900】  
【0901】  
【0902】  
【0903】  
【0904】  
【0905】  
【0906】  
【0907】  
【0908】  
【0909】  
【0910】  
【0911】  
【0912】  
【0913】  
【0914】  
【0915】  
【0916】  
【0917】  
【0918】  
【0919】  
【0920】  
【0921】  
【0922】  
【0923】  
【0924】  
【0925】  
【0926】  
【0927】  
【0928】  
【0929】  
【0930】  
【0931】  
【0932】  
【0933】  
【0934】  
【0935】  
【0936】  
【0937】  
【0938】  
【0939】  
【0940】  
【0941】  
【0942】  
【0943】  
【0944】  
【0945】  
【0946】  
【0947】  
【0948】  
【0949】  
【0950】  
【0951】  
【0952】  
【0953】  
【0954】  
【0955】  
【0956】  
【0957】  
【0958】  
【0959】  
【0960】  
【0961】  
【0962】  
【0963】  
【0964】  
【0965】  
【0966】  
【0967】  
【0968】  
【0969】  
【0970】  
【0971】  
【0972】  
【0973】  
【0974】  
【0975】  
【0976】  
【0977】  
【0978】  
【0979】  
【0980】  
【0981】  
【0982】  
【0983】  
【0984】  
【0985】  
【0986】  
【0987】  
【0988】  
【0989】  
【0990】  
【0991】  
【0992】  
【0993】  
【0994】  
【0995】  
【0996】  
【0997】  
【0998】  
【0999】  
【1000】  
【1001】  
【1002】  
【1003】  
【1004】  
【1005】  
【1006】  
【1007】  
【1008】  
【1009】  
【1010】  
【1011】  
【1012】  
【1013】  
【1014】  
【1015】  
【1016】  
【1017】  
【1018】  
【1019】  
【1020】  
【1021】  
【1022】  
【1023】  
【1024】  
【1025】  
【1026】  
【1027】  
【1028】  
【1029】  
【1030】  
【1031】  
【1032】  
【1033】  
【1034】  
【1035】  
【1036】  
【1037】  
【1038】  
【1039】  
【1040】  
【1041】  
【1042】  
【1043】  
【1044】  
【1045】  
【1046】  
【1047】  
【1048】  
【1049】  
【1050】  
【1051】  
【1052】  
【1053】  
【1054】  
【1055】  
【1056】  
【1057】  
【1058】  
【1059】  
【1060】  
【1061】  
【1062】  
【1063】  
【1064】  
【1065】  
【1066】  
【1067】  
【1068】  
【1069】  
【1070】  
【1071】  
【1072】  
【1073】  
【1074】  
【1075】  
【1076】  
【1077】  
【1078】  
【1079】  
【1080】  
【1081】  
【1082】  
【1083】  
【1084】  
【1085】  
【1086】  
【1087】  
【1088】  
【1089】  
【1090】  
【1091】  
【1092】  
【1093】  
【1094】  
【1095】  
【1096】  
【1097】  
【1098】  
【1099】  
【1100】  
【1101】  
【1102】  
【1103】  
【1104】  
【1105】  
【1106】  
【1107】  
【1108】  
【1109】  
【1110】  
【1111】  
【1112】  
【1113】  
【1114】  
【1115】  
【1116】  
【1117】  
【1118】  
【1119】  
【1120】  
【1121】  
【1122】  
【1123】  
【1124】  
【1125】  
【1126】  
【1127】  
【1128】  
【1129】  
【1130】  
【1131】  
【1132】  
【1133】  
【1134】  
【1135】  
【1136】  
【1137】  
【1138】  
【1139】  
【1140】  
【1141】  
【1142】  
【1143】  
【1144】  
【1145】  
【1146】  
【1147】  
【1148】  
【1149】  
【1150】  
【1151】  
【1152】  
【1153】  
【1154】  
【1155】  
【1156】  
【1157】  
【1158】  
【1159】  
【1160】  
【1161】  
【1162】  
【1163】  
【1164】  
【1165】  
【1166】  
【1167】  
【1168】  
【1169】  
【1170】  
【1171】  
【1172】  
【1173】  
【1174】  
【1175】  
【1176】  
【1177】  
【1178】  
【1179】  
【1180】  
【1181】  
【1182】  
【118

びプロトン遊離基を有するプレポリマーを用いない錆型ポリマー（ポリマー（3））をそれぞれアセトニトリルで3回洗浄し、更にクロロホルムで3回洗浄した。乾燥させた後、バイアル瓶中にポリマー30mg、5.00μMアトラジン溶液（クロロホルム：メタノール=9:1）を加えて室温で24時間攪拌した。上清1mLを空のバイアル瓶に移し、乾固させた後、残留物を1mLのアセトニトリル-酢酸アンモニウムバッファ（pH6.0、0.1M）に溶解させ、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により上清中のアトラジンの定量を行った。尚、HPLC分析にはカラム（SUPELCO LC-5DB）、溶離液（アセトニトリル-酢酸アンモニウムバッファ、pH6.0、0.1M）を用い、流速毎分1.0mL、サンプル体積20μLという条件により行った。又、アトラジンの分解量は残存するアトラジンの量及び分解物であるアトラトンの量の比較により決定した。結果を表2に示す。

## 【0055】

【表2】

試験物質	アトラジン分解量
------	----------

ポリマー（1） 85%  
ポリマー（3） 0%

【0056】ポリマー（1）は、アトラジンの分解反応を触媒し、アトラトンを生成したが、ポリマー（3）では、アトラジンの分解は全く認められなかった。これは、ポリマー（1）の結合部位に結合したアトラジンを、近傍にあるプロトン遊離基がプロトン化することにより、メタノールによる求核置換反応を優位に進行させたためと考えられる。一方、ポリマー（3）では、結合部位に結合したアトラジンの近傍にプロトン遊離基が存在しないため、プロトン化されず、結果としてメタノールによる求核置換反応が進行しなかったものと考えられる。

【0057】従って、ポリマー（1）は、アトラジンの加溶媒分解反応の触媒として有効であることが示された。

## 【0058】

【発明の効果】本発明の、トリアジン化合物を錆型とする、トリアジン系農薬又はトリアジン系殺生物剤等のトリアジン化合物の分解触媒ポリマーは、環境中に有害なトリアジン化合物の無毒化に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 識別記号 F I (参考)  
C 08 F 20/38

Fターム(参考) 4D017 A003 B004 CA11 CB01 DA01  
EA01

4G069 A002 A008 A009 BA22A  
BA22B BA22C BA43C BE08C  
BE09C BE13A BE13B BE13C  
BE22A BE22B BE22C BE33A  
BE33B BE33C BE38A BE38B  
BE38C CA05 CA10 CA11  
DA03 DA06 EA01Y EF18Y  
FA01 FC01 FC02 FC06

4J011 J007 JA08 JB01 PA43 PB40  
PC02 PC07 PC08 QA03 QA13  
QA23 QA24 QA32 QA40 QA07  
SA76 U001 U008 WA10  
4J100 AJ02P AJ03P AL089 AL62P  
AL62R AL63R AL67R BA03R  
BA56Q BB18P CA04 CA23  
DA28 FA03 FA18 FA21